

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-221537

[ST.10/C]:

[JP2002-221537]

出 願 人

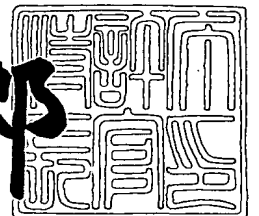
Applicant(s):

日立化成工業株式会社

2003年 2月28日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009450

【書類名】 特許願

【整理番号】 14501200

【提出日】 平成14年 7月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 15/04
C30B 15/26
C30B 29/34
G01T 1/202

【発明の名称】 希土類珪酸塩単結晶

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社 総合
研究所内

【氏名】 住谷 圭二

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県ひたちなか市大字足崎字西原1 3 8 0 番地1 日
立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 石橋 浩之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社 総合
研究所内

【氏名】 ナチムス セングットバン

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代表者】 内ヶ崎 功

【電話番号】 03-5381-2403

【連絡先】 知的所有権室

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

ssion computed tomography) 用シンチレータでは、他のシンチレータに必要な諸特性を損なうことなく、発光減衰曲線の遅い成分 (Slow成分) のみを高速化させ、その出力比 (存在比) を低減することが望まれていた。蛍光減衰時間の短縮化には、Ce濃度を従来の濃度より高めに添加する方法があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、蛍光中心となるCe濃度を0.6mol%以上とした珪酸ガドリニウム単結晶では、淡黄色の着色が発生し、着色は蛍光出力、エネルギー分解能を劣化させ、シンチレータの特性が低下してしまうため好ましくなかった。着色は、発光に寄与しない4価のCeが原因と考えられる。蛍光減衰時間の短縮化と蛍光出力の維持の両立を図る方法として、蛍光減衰時間の短縮化が図れるCe濃度を高くしながら、着色の原因と推定される4価のCeを減らす事ができる対策が必要とされる。

本発明は、Ce濃度が従来より高い濃度域すなわち淡黄色の着色が発生する濃度でも、着色の発生が小さく、蛍光減衰時間を短縮することができ、PET用シンチレータの高速化に寄与する希土類珪酸塩単結晶、及び希土類成分がガドリニウムである希土類珪酸塩単結晶を提供することを目的とした。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、淡黄色の着色が発生する0.6mol%以上、5mol%以下のCe濃度であり、波長450nmにおける透過率が75%以上である希土類珪酸塩単結晶である。また、特定の不純物元素すなわちAlの含有率が0.4ppmを超えて50ppm以下の量を含むことを特徴とする希土類珪酸塩単結晶であると好ましい。そして、希土類成分がガドリニウムであると好ましい。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、希土類珪酸塩単結晶のCe濃度、着色状態及び透過率特性、不純物添加について検討した結果、特定の不純物元素を含むことにより、育

成した単結晶のCe濃度を従来より高めても、着色の発生が抑制され透過率が高くなることを見出し本発明に達した。すなわち珪酸ガドリニウム単結晶中にAlを0.4ppmを超えて50ppm以下含有させることにより、淡黄色の着色の発生原因と考えられるCe濃度が従来より高い濃度域でも、着色の発生が小さく透明性の高い希土類珪酸塩単結晶が得られ、蛍光出力が高くなりシンチレータ特性を向上できることがわかった。

【0006】

本発明における希土類珪酸塩単結晶中のCeの添加量は0.6mol%以上、5mol%以下の濃度で波長450nmにおける透過率が75%以上である事が必要であり、好ましくは1mol%~3mol%の範囲、最も好ましくは1.5mol%~2mol%の範囲である。上記を達成するためには、Ceを0.6~5mol%ドーピングした希土類珪酸塩単結晶中のAlの含有量が0.4ppmを超えて50ppm以下とすることが好ましい。

【0007】

不純物Alの含有量が0.4ppm以下の場合、単結晶の着色の発生を防ぐ効果はなく、単結晶は淡黄色を呈し、透過率が悪くなる。一方、不純物Alの含有量が50ppmを超えると単結晶内部にボイドが発生し、透過率が悪くなる。これは珪酸ガドリニウム単結晶中に微少な異相の形成が増加することによって生じるためと思われる。しかしAlの含有量が0.4ppmを超えて50ppm以下含有する場合、Ce濃度が0.6mol%以上の高濃度である時は異相形成が抑制されボイドは発生しないと考えられる。

【0008】

本発明におけるAl不純物含有量としては、0.4ppmを超えて50ppm以下であることが必要であるが、2ppm~30ppmの範囲がより好ましく、5ppm~20ppmの範囲が最も好ましい。

【0009】

本発明の希土類珪酸塩単結晶は、珪酸ガドリニウム単結晶以外の、一般式 $Ln_{2-x}Ce_xSiO_5$ （但し、 $Ln=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ 及びLuからなる群より選

ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $x = 0 \sim 2$ の値である)で示される希土類珪酸塩単結晶についても、同様の結果となる。以上の希土類珪酸塩単結晶は、珪酸ガドリニウム単結晶の結晶構造と同じ結晶構造を持ち、その構造は空間群 $P 2_1 / c$ に属する。

【0010】

【実施例】

本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。原料として酸化ガドリニウム (Gd_2O_3 、99.99重量%)、二酸化珪素 (SiO_2 、99.99重量%)、酸化セリウム (CeO_2 、99.99重量%)、及び酸化アルミニウム (Al_2O_3 、99.99重量%)を使用して、チョクラルスキー法によって単結晶を育成した。単結晶から $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ の試料を採取して、波長 450 nm での透過率を測定した。また単結晶の外観を目視により観察し、それらの結果をまとめて表1に示した。ただし、それぞれの実施例について3本の単結晶を育成し、その平均値を示した。なお、本実施例は好適な一例を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0011】

(実施例1)

Ce濃度1.45mol%の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウムを2573.5g、二酸化珪素を426.5g、酸化セリウムを17.7g、そして酸化アルミニウムを0.0075g秤量して混合し、 1200°C で焼成した後直径100mmのIrるつぽにチャージし、原料融液 1950°C 、種結晶の回転数30rpm、引き上げ速度2mm/hの条件で、原料の80重量%が結晶化した段階で引き上げを完了し、直径50mmの単結晶を育成した。育成した単結晶は僅かだけ淡黄色であった。また作製した結晶中のAl濃度測定を、誘導結合プラズマ(ICP: Inductively Coupled Plasma)質量分析法を用いて測定した結果、0.5ppmであった。

【0012】

(実施例2)

Ce濃度1.45mol%の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウムを2573.5g、二酸化珪素を426.5g、酸化セリウムを17.7g、そして酸化アルミニウムを0.15g秤量して混合し、1200℃で焼成した後直径100mmのIrるつぽにチャージし、原料融液1950℃、種結晶の回転数30rpm、引き上げ速度2mm/hの条件で、原料の80重量%が結晶化した段階で引き上げを完了し、直径50mmの単結晶を育成した。育成した単結晶は無色透明であった。また作製した結晶中のAl濃度を、誘導結合プラズマ(ICP)質量分析法を用いて測定した結果、14ppmであった。

【0013】

(実施例3)

Ce濃度1.45mol%の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウムを2573.5g、二酸化珪素を426.5g、酸化セリウムを17.7g、そして酸化アルミニウムを0.5625g秤量して混合し、1200℃で焼成した後直径100mmのIrるつぽにチャージし、原料融液1950℃、種結晶の回転数30rpm、引き上げ速度2mm/hの条件で、原料の80重量%が結晶化した段階で引き上げを完了し、直径50mmの単結晶を育成した。育成した単結晶は無色透明であった。また作製した結晶中のAl濃度を、誘導結合プラズマ(ICP)質量分析法を用いて測定した結果、47ppmであった。

【0014】

(実施例4)

Ce濃度1.93mol%の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウムを2573.5g、二酸化珪素を426.5g、酸化セリウムを23.6g、そして酸化アルミニウムを0.0075g秤量して混合し、1200℃で焼成した後直径100mmのIrるつぽにチャージし、原料融液1950℃、種結晶の回転数3rpm、引き上げ速度2mm/hの条件で、原料の80重量%が結晶化した段階で引き上げを完了し、直径50mmの単結晶を育成した。育成した単結晶は僅かに淡黄色であった。また作製した結晶中のAl濃

度を、誘導結合プラズマ（ICP）質量分析法を用いて測定した結果、0.6 ppmであった。

【0015】

（実施例5）

Ce濃度1.93mol%の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウムを2573.5g、二酸化珪素を426.5g、酸化セリウムを23.6g、そして酸化アルミニウムを0.15g秤量して混合し、1200℃で焼成した後直径100mmのIrるつぽにチャージし、原料融液1950℃、種結晶の回転数30rpm、引き上げ速度2mm/hの条件で、原料の80重量%が結晶化した段階で引き上げを完了し、直径50mmの単結晶を育成した。育成した単結晶は無色透明であった。また作製した結晶中のAl濃度を、誘導結合プラズマ（ICP）質量分析法を用いて測定した結果、12ppmであった。

【0016】

（実施例6）

Ce濃度1.93mol%の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウムを2573.5g、二酸化珪素を426.5g、酸化セリウムを23.6g、そして酸化アルミニウムを0.5625g秤量して混合し、1200℃で焼成した後直径100mmのIrるつぽにチャージし、原料融液1950℃、種結晶の回転数30rpm、引き上げ速度2mm/hの条件で、原料の80重量%が結晶化した段階で引き上げを完了し、直径50mmの単結晶を育成した。育成した単結晶は無色透明であった。また作製した結晶中のAl濃度を、誘導結合プラズマ（ICP）質量分析法を用いて測定した結果、45ppmであった。

【0017】

比較例として、実施例と同様にセリウム賦活珪酸ガドリニウム単結晶（Ce： Gd_2SiO_5 ）の場合の例を説明する。原料として実施例で使用了のものと全く同じ（精製ロット番号も同じ）酸化ガドリニウム（ Gd_2O_3 、99.99重量%）と、二酸化珪素（ SiO_2 、99.99重量%）及び酸化セリウム（Ce

O₂、99.99重量%)を使用して、チョクラルスキー法によって単結晶を育成した。単結晶から10×10×10mm³の試料を採取して、波長450nmでの透過率を測定し、また単結晶の外観を目視により観察し、それらの結果をまとめて表1に示した。ただし、それぞれの条件について3本の単結晶を育成し、その平均値を示した。

【0018】

(比較例1)

Ce濃度1.45mol%の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウム2573.5g、二酸化珪素426.5g、そして酸化セリウム17.7gを秤量し、混同して焼成した後、Irるつぼに入れて実施例1と同様にして育成を行った。育成した単結晶は強い淡黄色であった。また作製した結晶中のAl濃度を、誘導結合プラズマ(ICP)質量分析法を用いて測定した結果、0ppmであった。

【0019】

(比較例2)

Ce濃度1.45mol%の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウム2573.5g、二酸化珪素426.5g、酸化セリウム17.7g、そして酸化アルミニウムを0.0025g秤量して混合し、焼成した後、Irるつぼに入れて実施例1と同様にして育成を行った。育成した単結晶は強い淡黄色であった。また作製した結晶中のAl濃度を、誘導結合プラズマ(ICP)質量分析法を用いて測定した結果、0.2ppmであった。

【0020】

(比較例3)

Ce濃度1.45mol%の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウム2573.5g、二酸化珪素426.5g、酸化セリウム17.7g、そして酸化アルミニウムを0.65g秤量して混合し、焼成した後、Irるつぼに入れて実施例1と同様にして育成を行った。育成した単結晶にはボイドが多く存在した。また作製した結晶中のAl濃度を、誘導結合プラズマ(ICP)質量分析法を用いて測定した結果、52ppmであった。

【 0 0 2 1 】

(比較例 4)

Ce 濃度 1.45 mol % の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウム 2573.5 g、二酸化珪素 426.5 g、酸化セリウム 17.7 g、そして酸化アルミニウムを 0.875 g 秤量して混合し、焼成した後、Ir りつぽに入れて実施例 1 と同様にして育成を行った。育成した単結晶にはボイドが多く存在した。また作製した結晶中の Al 濃度を、誘導結合プラズマ (ICP) 質量分析法を用いて測定した結果、70 ppm であった。

【 0 0 2 2 】

(比較例 5)

Ce 濃度 1.93 mol % の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウム 2573.5 g、二酸化珪素 426.5 g、そして酸化セリウム 23.6 g を秤量し、混同して焼成した後、Ir りつぽに入れて実施例 4 と同様にして育成を行った。育成した単結晶は強い淡黄色であった。また作製した結晶中の Al 濃度を誘導結合プラズマ (ICP) 質量分析法を用いて測定した結果、0 ppm であった。

【 0 0 2 3 】

(比較例 6)

Ce 濃度 1.93 mol % の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウム 2573.5 g、二酸化珪素 426.5 g、酸化セリウム 23.6 g、そして酸化アルミニウムを 0.0025 g 秤量して混合し、焼成した後、Ir りつぽに入れて実施例 4 と同様にして育成を行った。育成した単結晶は強い淡黄色であった。また作製した結晶中の Al 濃度を、誘導結合プラズマ (ICP) 質量分析法を用いて測定した結果、0.3 ppm であった。

【 0 0 2 4 】

(比較例 7)

Ce 濃度 1.93 mol % の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウム 2573.5 g、二酸化珪素 426.5 g、酸化セリウム 23.6 g、そして酸化アルミニウムを 0.65 g 秤量して混合し、焼成した

後、I r るつぽに入れて実施例 4 と同様にして育成を行った。育成した単結晶にはボイドが多く存在した。また作製した結晶中の A l 濃度を、誘導結合プラズマ (I C P) 質量分析法を用いて測定した結果、5 3 p p m であった。

【 0 0 2 5 】

(比較例 8)

C e 濃度 1 . 9 3 m o l % の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウム 2 5 7 3 . 5 g 、二酸化珪素 4 2 6 . 5 g 、酸化セリウム 2 3 . 6 g 、そして酸化アルミニウムを 0 . 8 7 5 g 秤量して混合し、焼成した後、I r るつぽに入れて実施例 4 と同様にして育成を行った。育成した単結晶にはボイドが多く存在した。また作製した結晶中の A l 濃度を、誘導結合プラズマ (I C P) 質量分析法を用いて測定した結果、6 9 p p m であった。

【 0 0 2 6 】

【表 1】

項目	Ce濃度 (mol%)	Al濃度 (ppm)	透過率(%) at 450nm	外観
実施例 1	1.45	0.5	78	僅かに淡黄色
実施例 2		14	81	無色透明
実施例 3		47	77	無色透明
実施例 4	1.93	0.6	75	僅かに淡黄色
実施例 5		12	78	無色透明
実施例 6		45	75	無色透明
比較例 1	1.45	0	68	強い淡黄色
比較例 2		0.2	72	強い淡黄色
比較例 3		52	64	ボイド発生
比較例 4		70	50	ボイド発生
比較例 5	1.93	0	66	強い淡黄色
比較例 6		0.3	70	強い淡黄色
比較例 7		53	61	ボイド発生
比較例 8		69	50	ボイド発生

【 0 0 2 7 】

比較例 1、5 に示したように、C e 濃度が高くなると単結晶が強く淡黄色に着色し、透過率が低下する。この C e 高濃度の単結晶中に A l を 0 . 4 p p m を超えて 5 0 p p m の範囲に存在させた実施例 1 ～ 6 においては、4 5 0 n m での透過率が高く、しかも着色が非常に少ない。これに対し、単結晶中の A l 濃度が 0

． 4 p p m 以下、あるいは 5 0 p p m を超えた比較例では、A l 濃度が低いと透過率が低く、強く着色するようになる。そして A l 濃度が高いとボイドが発生し透過率は著しく低下する。このように、本発明は、蛍光減衰時間を短縮化するために C e 濃度を高めた場合の欠点となっていた着色の低減や透過率向上の課題を、不純物として A l を特定範囲での濃度とする事により単結晶の着色を抑制し、透過率を高めることができる。これにより P E T 装置の高速診断化を図ることができる。

【 0 0 2 8 】

【発明の効果】

本発明による希土類珪酸塩単結晶は淡黄色の着色が発生する C e 濃度が従来より高い濃度域でも、淡黄色の発生が小さく透明性を高くすることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Ce 濃度が従来より高い濃度域でも、着色が少なく透明性を高められる希土類珪酸塩単結晶を提供する。

【解決手段】 希土類珪酸塩単結晶において、Al を 0.4 ppm を超えて 50 ppm 以下含有させることにより、0.6 mol % 以上、5 mol % 以下の Ce 濃度でかつ波長 450 nm での透過率を 75 % 以上とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004455]

1. 変更年月日	1993年 7月27日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
氏 名	日立化成工業株式会社